

Verwendeter Invertzucker mg	mg Cu <sub>2</sub> O gewogen				Mittel mg Cu <sub>2</sub> O	= mg Cu	= mg Invertzucker nach:	
	1	2	3	4			Dextrose- tabelle	unserer Tabelle
5	10,7	10,1	10,8	11,5	10,8	9,6	5,9	5,0
10	21,0	22,1	21,5	22,1	21,7	19,2	10,6	9,9
15	32,3	33,0	32,4	33,3	32,8	29,1	15,6	15,0
20	43,4	42,9	44,1	44,4	43,7	38,8	20,3	20,1
25	54,5	54,6	52,7	54,2	54,0	48,0	24,9	24,9
30	64,2	65,8	65,1	65,0	65,0	57,7	29,7	30,0
35	78,2	75,2	74,7	74,9	75,8	67,3	34,5	34,9
40	86,1	85,3	86,9	86,1	86,1	76,5	39,1	39,8
45	97,8	98,5	95,8	95,5	96,9	86,0	43,9	44,8
50	108,3	105,8	107,6	106,9	107,2	95,2	49,6	49,6

NB. Für die unterste Zahlenreihe kommt schon die Invertzucker-tabelle von Wein in Betracht.

## Über das lösliche Eisensulfid.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

**A. Konschegg** und **H. Malfatti.**

Durch ein Referat in Heft 11 (1906) des chemischen Zentralblattes wurden wir auf eine Publikation von L. L. de Koninck aufmerksam, in welcher dieser Forscher merkwürdige grüne und braune Färbungen beschreibt, welche Eisensalze bei der Behandlung mit Schwefelkalium im Überschuss aufweisen.

Schon vor längerer Zeit haben wir dieselben Beobachtungen gemacht, sind aber zu einer etwas anderen Auffassung der Reaktion gelangt, indem wir uns überzeugten, dass es sich hier um eine wirkliche Löslichkeit der höher geschwefelten Sulfide des Eisens in Alkalien handelt, nicht um eine Lösung von kolloidalem Eisensulfid, wie de Koninck nach dem Referate im chemischen Zentralblatt anzunehmen scheint. Die Originalarbeit steht uns hier im Augenblicke nicht zur Verfügung.

Da der eine von uns durch äussere Verhältnisse zeitweise verhindert war, die Arbeiten weiterzuführen, mussten wir die genauere Durchführung der Arbeit besonders in bezug auf die etwas verwickelten

quantitativen Verhältnisse auf später verschieben. Die Veröffentlichung von de Koninck veranlasst uns aber, um uns das Recht der Mitarbeit an dem Thema zu sichern, an dieser Stelle unsere gewonnenen Erfahrungen als vorläufige Mitteilung zur Kenntnis zu bringen.

Wenn basische Eisenverbindungen, zum Beispiel das Hydroxyd oder jenes Gemenge von basischem Eisenazetat und -Phosphat, wie es bei der Abscheidung der Phosphorsäure aus Lösungen zum Zwecke der Kalkbestimmung <sup>1)</sup> erhalten wird, mit Ammonsulfid zerlegt werden sollen, so erhält man nicht ein schwarzes Eisensulfid sondern eine vollständige Lösung von tiefgrüner Farbe und sehr schwach alkalischer Reaktion.

Durch sehr grossen Überschuss von gelbem Schwefelammonium oder durch geringen Zusatz von Chlorammonium fällt aus dieser Lösung das Eisensulfid vollständig aus. Auch andere Neutralsalze zeigen solche fallende Wirkung aber nicht in so hohem Mafse wie die Ammoniumsalze.

Ganz dieselbe Löslichkeit zeigt auch das auf gewöhnliche Weise aus Eisenchlorid und Schwefelammonium erhaltene Eisensulfid, bekanntlich ein Gemenge von Eisensulfür und Schwefel. Wird nach dem Wegwaschen der Ammonsalze solches Sulfid mit Wasser und nicht zu viel Kali- oder Natronlauge aufgeschlämmt, so löst es sich beim längeren Stehen oder sofort beim Erwärmen vollständig zu einer tiefgrünen Lösung. Das Eisensulfür selbst besitzt diese Löslichkeit nicht.

Als aus reinem Eisenvitriol unter Sauerstoffabschluss Sulfür erzeugt wurde, konnte durch Kalilauge keine Spur von Lösung erzielt werden, jedoch löste es sich leicht in Kalilauge, wenn vor dem Erhitzen etwas Schwefelblumen zugesetzt wurden, oder in Schwefelalkalilösungen, wenn diese nicht zu stark polysulfidhaltig sind, sonst kann durch dieselben sogar aus der alkalischen Lösung das Sulfid ausgefällt werden.

---

<sup>1)</sup> Bei der Bestimmung des Stickstoffs in phosphorhaltigen, organischen Substanzen (Kasein und Derivaten davon) ist es unter Umständen wünschenswert, neben dem Stickstoff auch den Phosphor in derselben Probe bestimmen zu können. Es stellte sich aber heraus, dass aus den Rückständen von der Destillation des Ammoniaks nach Kjeldahl die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode nicht leicht und nur unsicher abscheidbar ist. Durch die übliche Abscheidung der Phosphorsäure als Eisenphosphat, Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelammon unter Zusatz von Chlorammonium und nachherige Fällung als phosphorsaure Ammonmagnesia liess sich aber der Phosphor in solchen Kaseinderivaten leicht und mit sehr übereinstimmenden Resultaten bestimmen.

Kochen mit stärkerem Alkali ist zu vermeiden, indem dadurch die grünen Lösungen hell gefärbt und schliesslich unter Hydroxydabscheidung zersetzt werden. Hierbei kann man manchmal ein eigentümliches, sehr interessantes Zwischenstadium beobachten. Die Flüssigkeit wird hellgelb gefärbt ohne Hydroxydausscheidung und beim Abkühlen färbt sie sich wieder grün. Diese Erscheinung tritt besonders dann auf, wenn das Kochen bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel, sei es in Form von Polysulfid oder in Form von Schwefelblumen, durchgeführt wird. Aus der gelben Lösung fällt Alkohol merkwürdigerweise ein schwarzes, wasserlösliches Eisensulfid.

So gross nun die Löslichkeit des Eisensulfids in Alkalien ist, so gering ist sie dem Ammoniak gegenüber.

In Ammoniak löst sich der Sulfidniederschlag nicht, in Schwefelammonlösungen entsteht nur eine leicht grünliche Färbung der Flüssigkeit, die bei Gegenwart von etwas essigsaurem Ammon etwas leichter entsteht und stärker wird. Wenn also Schwefelammonium die früher erwähnten Niederschläge basischer Eisenverbindungen so leicht auflöst, so ist daran wohl das vom Eisenniederschlag festgehaltene Kali schuld.

Alle beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, dass Eisensulfide mit höherem Schwefelgehalt schwache Säuren darstellen, welche Kali- und Natronsalze, kaum aber Ammoniumsalze bilden. Auch die Darstellungen von Kalzium- und Baryumsalzen gelang nicht.

Die Versuche, aus den grünen wässrigen Lösungen den gelösten Bestandteil rein darzustellen und zur Analyse zu bringen, gestalteten sich wegen der leichten Zersetzlichkeit wie auch Oxydierbarkeit der in Frage stehenden Körper sehr schwierig und führten vorläufig auch nicht zu mitteilenswerten Resultaten, da unsere zahlreichen Analysenresultate zu grosse Abweichungen von einander zeigen und nicht gestatten, ein Bild von der Zusammensetzung des färbenden Körpers zu gewinnen.

Bei der Dialyse mit Wasser wird das Kalium der Verbindung zwar zurückgehalten, so dass das Eisensulfid in Lösung bleibt. Diese Lösung ist jedoch schwarz oder schwarzbraun gefärbt, und es braucht einen Zusatz von Kalilauge oder besser von Schwefelkalium, um eine grüne Lösung zu bekommen.

Ebenso liefert auch die Fällung der ursprünglichen grünen Eisensulfidlösung mit Neutralsalzen oder Alkohol Niederschläge, die den Körper nicht unzersetzt enthalten; manchmal sind dieselben nämlich in Wasser überhaupt nicht mehr löslich, manchmal lösen sie sich mit brauner oder

schwarzer und nur selten mit grüner Farbe im Wasser auf. Der Alkaligehalt solcher mit grüner Farbe löslichen Niederschläge erreichte unter den beobachteten Fällen den Betrag von 14 % als niedrigsten der gefundenen Werte, während eine Reihe anderer Niederschläge, die durch Behandeln von Eisensulfid oder -Hydroxyd mit alkoholischem Kali oder Kaliumsulfid entstehen, annähernd der Formel  $\text{FeS}_2\text{K}$  entsprachen.

Dass das Alkali von dem Niederschlag in fester Bindung, nicht aber nur mechanisch zurückgehalten wird, scheint aus den Beobachtungen bei der Alkoholfällung hervorzugehen. Wird ein in gewöhnlicher Weise hergestelltes Eisensulfid ( $\text{FeS} + \text{S}$ ) in einer bekannten Menge von titrierter Lauge aufgelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt und filtriert, so zeigt sich im Filtrate ein bei den verschiedenen Versuchen stark wechselnder Fehlbetrag an Lauge. Je mehr Eisensulfid im Verhältnis zum Kali gelöst wurde, desto grösser ist auch dieser Laugeverlust. Wird der auf dem Filter verbleibende Rückstand mit Alkohol gewaschen, so ist ein vollständiges Auswaschen unmöglich, weil der Alkohol stets kleine Mengen von Alkali, aber auch von Schwefel aus dem Niederschlage abspaltet.

Ob dabei nur eine allmähliche Zersetzung vorliegt, oder ob die Oxydation durch den Luftsauerstoff dabei eine Rolle spielt, haben wir bisher nicht untersucht. Immerhin ist die Menge von Alkali, die sich durch oftmaliges Auswaschen des schon ziemlich von Mutterlauge freien Niederschlages erhalten lässt, geringfügig im Verhältnis zu den im Niederschlage verbleibenden Alkalimengen. Bei der Fällung der grünen Lösungen mit Ammonsalzen wird aber im Gegensatz zu den Alkohol-Fällungen der fragliche Körper sehr rasch zersetzt, indem unter Bildung des betreffenden Alkalisalzes Ammoniak frei wird.

Aus allem dem müssen wir schliessen, dass das Alkali einen notwendigen Bestandteil des löslichen Eisensulfids darstellt; daraus müsste denn auch gefolgert werden, dass die besprochenen grünen Lösungen nicht kolloidales Eisensulfid, sondern einen Körper etwa von der Zusammensetzung eines »sulfoeisensauren« Alkalis enthalten.

Das Verhältnis unseres löslichen Eisensulfids zu den verschiedenen in der Literatur beschriebenen grünen Lösungen von Eisen-Schwefel-Verbindungen bedarf ebenfalls noch näherer Prüfung.

Während die von Fr. Factor<sup>1)</sup> beschriebene grüne Lösung, die er aus dem wasserlöslichen Zersetzungsprodukte seines Natriumeisen-

<sup>1)</sup> Pharmazeutische Post 38. No. 39.

sulfids erhält, mit den vorbeschriebenen löslichen Eisensulfiden wohl sehr nahe verwandt sein dürfte, ist das Auftreten der Beschreibung nach ähnlicher löslicher Eisensulfide bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser auf Eisenspäne, wie Vauquelin<sup>1)</sup> beschreibt, jedenfalls anderer Natur, denn hier ist die Mitwirkung von Alkali ganz ausgeschlossen.

Wir hoffen später auch darüber Aufklärung geben zu können.

### Bürettenanordnung.

Von

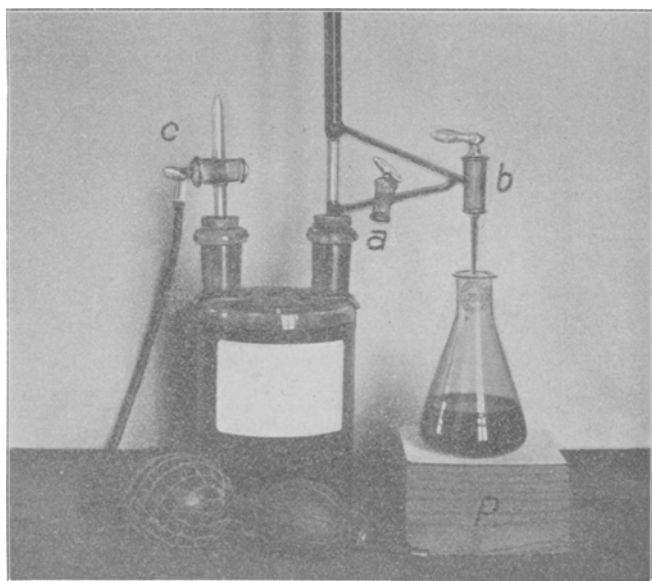
**F. Pannertz**, Städtischer Chemiker.

(Mit Abbildungen.)

Die abgebildeten Büretten stellen Umänderungen einer in der »Chemiker-Zeitung« 1904, S. 818 von Fleming beschriebenen Zweiweghahn-Bürette dar.

Die Bürette selbst und das Luftzuführungsrohr sind auf einer zweihalsigen Woulfe'schen Flasche getrennt angebracht, statt dass sie bei

Fig. 37.



1) Gilbert, Annalen d. Physik (Poggendorff's Annalen) 9, 40—44 (1801).